

51

Int. Cl.:

C 07 c, 149/20

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

12 o, 23/03

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 363 573

Aktenzeichen: P 23 63 573.6

Aktenzeichen: 20. Dezember 1973

Offenlegungstag: 17. Oktober 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

30. März 1973

33

Land:

Japan

31

Aktenzeichen:

35773-73

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung eines Mercaptocarbonsäureesters

61

Zusatz zu:

2 244 234

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Sankyo Organic Chemicals Co. Ltd., Kawasaki, Kanagawa (Japan)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Redies, F., Dr.-Ing. Dr.jur.; Redies, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Türk, D., Dr.rer.nat.; Gille, Ch., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,
4000 Düsseldorf

72

Als Erfinder benannt:

Chiba, Tetuo, Yokohama; Itsukaichi, Yoshitoshi; Kawai, Masahiko;
Kawasaki; Kizaki, Yoshio; Kiryu, Mitsuki; Yokohama;
Kanagawa (Japan)

56

Rechercheantrag gemäß § 28 a PatG ist gestellt

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DT-PS 859 457

FR-PS 905 645

DT-AS 1 237 563

FR-PS 1 485 266

US-PS 3 517 058

DT-OS 2 155 672

DT 2 363 573

Anmelder: Sankyo Organic Chemicals Company Limited,
788, Kuji, Takatsu-ku, Kawasaki-shi,
Kanagawa-ken, Japan

Verfahren zur Herstellung eines Mercaptocarbonsäureesters

[Zusatz zu P 22 44 234.8]

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Mercaptocarbonsäureesters durch Umsetzung eines Alkalihydrogensulfids mit einem α,β -ungesättigten Carbonsäureester.

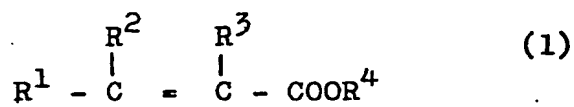
Die Herstellung eines Mercaptocarbonsäureesters aus einem α,β -ungesättigten Carbonsäureester ist bereits bekannt. Bei diesem Verfahren wird der als Ausgangsmaterial verwendete α,β -ungesättigte Carbonsäureester durch Addition eines Halogenwasserstoffs an seine Doppelbindung zuerst in einen Halogencarbonsäureester überführt und dann wird der Halogencarbonsäureester mit einem Alkalihydrogensulfid oder mit Thioharnstoff umgesetzt. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß seine Durchführung langwierig und umständlich ist. Es ist ferner bereits bekannt, daß ein Mercaptocarbonsäureester teilweise als Nebenprodukt gebildet wird bei der

Umsetzung eines α,β -ungesättigten Carbonsäureesters mit Schwefelwasserstoff. Dieses Verfahren eignet sich jedoch nicht für die Herstellung eines Mercaptocarbonsäureesters, weil dabei ein Thiodicarbonsäureester in großen Mengen gebildet wird.

In dem Patent (Patentanmeldung P 22 44 234.8-42) ist ein Verfahren zur Herstellung von α,β -Mercaptopropionsäure und deren Estern beschrieben, bei dem Acrylsäure oder ein Ester davon mit einem Alkalihydrogensulfid in Schwefelkohlenstoff als Reaktionsmedium umgesetzt wird und welches das gewünschte Produkt in hohen Ausbeuten liefert (vgl. auch die entsprechende bekanntgemachte japanische Patentanmeldung Nr. 49 600/72).

Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet haben nun gezeigt, daß man einen Mercaptocarbonsäureester auch in der Weise herstellen kann, daß man einen Ester einer α,β -ungesättigten Carbonsäure der nachfolgend angegebenen Formel mit einem Alkalihydrogensulfid in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff als Reaktionsmedium umsetzt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Mercaptocarbonsäureesters, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen α,β -ungesättigten Säureester der allgemeinen Formel



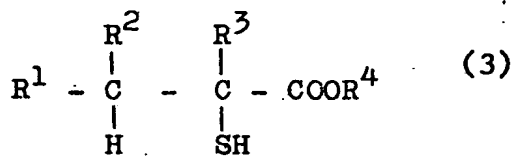
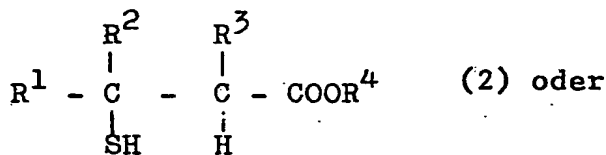
worin bedeuten:

R^1 , R^2 und R^3 einzeln jeweils ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe, eine Phenylgruppe, eine substituierte Phenylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Alkoxy-carbonylgruppe, eine carboxylsubstituierte Alkyl- oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe oder eine alkoxy-carbonylsubstituierte Alkyl- oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit der Maßgabe, daß die Substituenten R^1 , R^2 und R^3 nicht alle gleichzeitig ein Wasserstoffatom bedeuten können, und

R^4 einen durch Entfernung einer Hydroxygruppe aus einem Alkohol gebildeten Rest, eine Phenylgruppe oder eine substituierte Phenylgruppe,

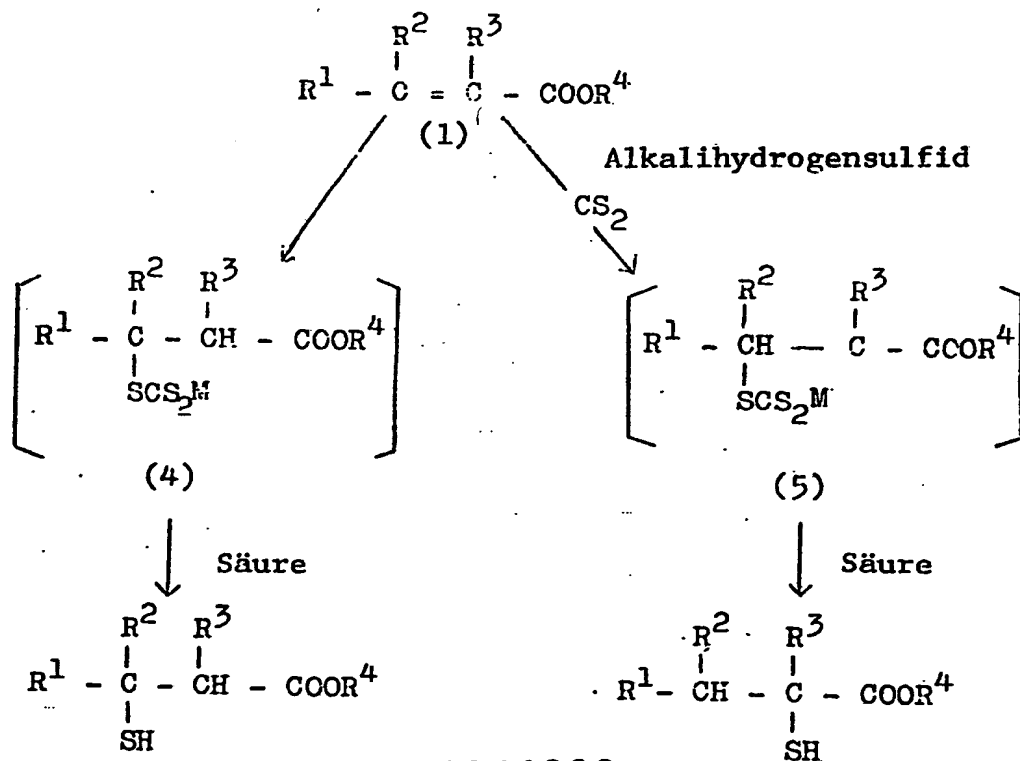
in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff als Reaktionsmedium mit einem Alkali-hydrogensulfid umsetzt.

Nach diesem Verfahren erhält man auf technisch einfache Weise einen Mercaptocarbonsäureester der allgemeinen Formel



worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, in einer hohen Ausbeute.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Lösung eines Alkalihydrogensulfids in einem Lösungsmittel, z.B. in einem Alkohol, mit dem oben genannten α,β -ungesättigten Carbonsäureester und Schwefelkohlenstoff umgesetzt, wobei die Umsetzung schnell fortschreitet unter Bildung eines Zwischenproduktes der nachfolgend angegebenen Formel (4) oder (5), das dann, beispielsweise mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, angesäuert wird unter Bildung eines Mercapto-carbonsäureesters und unter Rückbildung des Schwefelkohlenstoffs entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung



409842/1093

Der auf diese Weise erhaltene Mercaptocarbonsäureester eignet sich als Ausgangsmaterial für verschiedene technische Chemikalien. Insbesondere in Kombination mit einer Alkylzinnverbindung bildet dieser Säureester einen Stabilisator für Kunstharze und weist eine ausgezeichnete Wirksamkeit auf.

Beispiele für Verbindungen der oben angegebenen allgemeinen Formel (1) sind α,β -ungesättigte Carbonsäureester, z.B. Crotonsäure-, Isocrotonsäure-, Methacrylsäure-, Angelikasäure-, Tiglinsäure-, 2-Pentensäure-, α -Äthylacrylsäure-, 2-Hexensäure-, 2-Methyl-2-pentensäure-, 5-Methyl-2-pentensäure-, 3-Methyl-2-pentensäure-, α -Äthylcrotonsäure-, 2-Heptensäure-, 2-Octensäure-, 2-Octadecensäure-, 2,4-Pentadiensäure-, 2,4-Hexadiensäure-, Geraniumsäure-, 2,4-Decadiensäure-, 2,4,6-Octatriensäure-, Maleinsäure-, Fumarsäure-, Citraconsäure-, Itaconsäure-, Mesaconsäure-, Glutaconsäure-, Muconsäure-, Zimtsäure-, Hydroxyzimtsäure-, α -Phenylacrylsäure-, Methylatropasäure-, Vinylphenylessigsäure- und Allylphenylessigsäureester. Beispiele für geeignete Alkalihydrogensulfide sind Kalium-, Natrium-, Kalzium- und Ammoniumhydrogensulfide.

Der Schwefelkohlenstoff, der erfindungsgemäß als Reaktionsmedium verwendet wird, wird in der Regel mit dem α,β -ungesättigten Carbonsäureester gemischt und in das das Alkalihydrogensulfid enthaltende Reaktionssystem eingeführt, er kann aber auch ohne vorheriges Mischen mit dem α,β -ungesättigten Carbonsäureester eingeführt werden. In diesem Falle werden die Zuführungsmenge und die Zuführungsgeschwindigkeit des Schwefelkohlenstoffs durch die Zuführungsmenge und Zuführungsgeschwindigkeit des α,β -ungesättigten Carbonsäureesters bestimmt. Der Schwe-

felkohlenstoff kann, wie üblicherweise erforderlich, in einer Menge verwendet werden, die der α,β -Doppelbindung des α,β -ungesättigten Carbonsäureesters äquivalent ist, vom Standpunkt der Ausbeute aus gesehen ist jedoch seine Verwendung in einem gewissen Überschuß bevorzugt. Außer dem oben erwähnten α,β -ungesättigten Carbonsäureester und dem genannten Schwefelkohlenstoff kann noch ein anderes Lösungsmittel, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Methanol oder Äthanol, zugegeben werden.

Das Alkalihydrogensulfid wird erfindungsgemäß in der Regel in Form einer Lösung in einem Alkohol verwendet. Beispiele für geeignete Alkohole sind Methanol, Äthanol, Isopropanol, Butanol, Isoamylalkohol, Äthylenglykol, Propylenglykol, Hexylenglykol, Glycerin und Cyclohexanol. Methanol, Äthanol, Äthylenglykol oder Glycerin werden bevorzugt verwendet. Der Alkohol kann in Kombination mit einem Lösungsmittel, wie Benzol, Toluol oder Xylol, verwendet werden. Zur Erhöhung der Löslichkeit des Alkalihydrogensulfids kann auch Wasser in Kombination mit dem Alkohol verwendet werden. Je größer jedoch die Menge des verwendeten Wassers ist, um so größer wird die Menge an gebildetem Thiodicarbonsäureester. Demgemäß sollte die Wassermenge so klein wie möglich sein.

Das Alkalihydrogensulfid sollte in einer zu der α,β -Doppelbindung in dem α,β -ungesättigten Carbonsäureester äquivalenten Menge verwendet werden. Obgleich das Alkalihydrogensulfid auch im Überschuß verwendet werden kann, ist dies unerwünscht, weil dadurch bei der nachfolgenden Ansäuerung eine

große Menge Schwefelwasserstoff gebildet wird.

Die α,β -ungesättigte Carbonsäureester-Schwefelkohlenstoff-Alkalihydrogensulfid-Reaktion wird in der Regel ansatzweise so durchgeführt, daß der α,β -ungesättigte Carbonsäureester und der Schwefelkohlenstoff in eine Lösung des Alkalihydrogensulfids eingetropft werden. Die Reaktion kann aber auch auf kontinuierliche Weise so durchgeführt werden, daß der α,β -ungesättigte Carbonsäureester, der Schwefelkohlenstoff und die Alkalihydrogensulfidlösung einzeln kontinuierlich in ein gegebenes Reaktionssystem eingeführt werden. Die Reaktion unterliegt in bezug auf Temperatur und Druck keinen speziellen Beschränkungen, die Reaktionstemperatur liegt jedoch vorzugsweise unterhalb 80°C . Die Reaktion läuft unter Bildung von Wärme schnell bis zur Beendigung ab. Es wird angenommen, daß in der obigen Reaktion der Schwefelkohlenstoff als Reaktionsmedium wirkt. Obgleich der Reaktionsmechanismus noch nicht geklärt ist, wird angenommen, daß bei der Umsetzung des Schwefelkohlenstoffs mit dem Alkalihydrogensulfid ein Alkalisalz der hydrierten Thiokohlensäure gebildet wird, das sich dann an die α,β -Doppelbindung addiert unter Bildung des Zwischenproduktes (4) oder (5). Das so erhaltenen Zwischenprodukt (4) oder (5) zersetzt sich beim Ansäuern mit einer Säure, z.B. mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure. In diesem Falle wird die Säure in der Regel nach Verdünnung mit Wasser verwendet.

Auf die vorstehend beschriebene Weise wird der gewünschte

Mercaptocarbonsäureester gebildet und der Schwefelkohlenstoff wird regeneriert. Wenn der Mercaptocarbonsäureester wasserlöslich ist, wird er mit einem Lösungsmittel extrahiert, während dann, wenn der Säureester in Wasser schwerlöslich ist, er nicht mit einem Lösungsmittel speziell extrahiert wird; eine diesen Säureester enthaltende Ölschicht trennt sich von einer wäßrigen Schicht. Der auf diese Weise erhaltene rohe Mercaptocarbonsäureester wird durch Destillation oder Umkristallisation von dem als Nebenprodukt gebildeten Thiodicarbonsäureester und dergleichen abgetrennt, wobei man den gereinigten Mercaptocarbonsäureester erhält.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Beispiel 1

Synthese von Methyl-2-methyl-3-mercaptopropionat

80,0 g Natriumhydrogensulfid (bestehend zu 70,56 % aus reinem Natriumhydrogensulfid und zu 2,34 % aus Natriumsulfid) wurden in 100 g Methanol gelöst. Zu der dabei erhaltenen Lösung wurde unter Rühren über einen Zeitraum von etwa 45 Minuten eine Lösung einer Mischung von 100,1 g Methylmethacrylat und 93,2 g Schwefelkohlenstoff zugegeben. Die Reaktion schritt schnell fort unter Entwicklung von Wärme und die Farbe der Reaktionsflüssigkeit änderte sich über Orange nach Dunkelrot. Die Reaktionstemperatur wurde innerhalb des Be-

reiches von 30 bis 40°C gehalten. Danach wurde die Reaktionsflüssigkeit durch langsame Zugabe von 120 g konzentrierter Chlorwasserstoffsäure auf pH 1 eingestellt, wobei sich die Farbe der Flüssigkeit von Dunkelrot nach Gelb änderte, eine mehr oder weniger große Menge an Schwefelwasserstoff als Nebenprodukt gebildet wurde und sich Natriumchlorid abschied und der Schwefelkohlenstoff regeneriert wurde. Danach wurden in die Reaktionsflüssigkeit etwa 160 ml Wasser eingeführt, es wurde gerührt, um das Natriumchlorid zu lösen, und dann stehen gelassen, wobei sich die Reaktionsflüssigkeit in eine wäßrige Schicht und in eine Ölschicht auftrennte.

Die gelbe Ölschicht wurde durch Destillation von dem Schwefelkohlenstoff befreit und dann einer Vakuumdestillation unterworfen, wobei als eine bei 52 bis 54°C/8 mm Hg siedende Fraktion 79,8 g einer farblosen transparenten flüssigen Verbindung, $n_D^{25} = 1,4569$, in einer Ausbeute von 59,5 % erhalten wurde. Die gaschromatographische Untersuchung der dabei erhaltenen Verbindung zeigte, daß es sich dabei um eine von Verunreinigungen freie Einzelsubstanz handelte. Die Ergebnisse der IR- und NMR-Messungen waren folgende:

IR: 1170, 1740 und 2580 cm^{-1} (bei 1655 und 3050 cm^{-1} wurden keine Absorptionen beobachtet)

NMR: 1,0 - 1,4 (CH_3 -, d, 3H)

1,2 - 1,6 (HS-, t, 1H)

2,3 - 3,0 ($-\text{CH}_2-\text{CH}-$, m, 3H)

3,6 - 3,8 (H_3COOC -, s, 3H) (interner TMS-Standard; 10%ige Tetrachlorkohlenstofflösung; Probenkonzentration 30 %)

Aus den vorstehenden Ergebnissen geht hervor, daß die Doppelbindung des Ausgangsmaterials verschwunden war, daß die Esterbindung desselben aufrechterhalten blieb und daß sich eine 3-Mercapto-Bindung bildete.

Außerdem wurde die Verbindung iodometrisch untersucht und dabei wurde ein SH-Gehalt von 24,47 % (theoretischer Wert 24,64 %) erhalten. Dies zeigt, daß es sich bei der Verbindung um Methyl-2-methyl-3-mercaptopropionat handelte.

Bei diesen Versuchen wurden die folgenden Analysiervorrichtungen verwendet:

Gaschromatograph: Modell 4B-PT der Firma Shimazu Manufacturing Co.

IR-Spektrophotometer: Modell EPI-G3 der Firma Hitachi Manufacturing Co.

NMR-Spektrometer: T-60 (60 MHz, 14092 Gauss)
XL-100FT (100 MHz, 23490 Gauss) der Firma
Varian Co.

Beispiel 2

Synthese von 2-Äthylhexyl-2-methyl-3-mercaptopropionat

83,0 g Natriumhydrogensulfid (enthaltend 70,56 % reines Natriumhydrogensulfid) wurden in 124 g Methanol gelöst, zu der dabei erhaltenen Lösung wurde unter Rühren über einen Zeitraum von etwa 2 Stunden eine Lösung einer Mischung aus 203,0 g 2-Äthylhexylmethacrylat und 95,4 g Schwefelkohlenstoff zuge-

409842/1093

geben und die gemischte Lösung wurde unter weiterem 2,5-stündigem Rühren stehengelassen. Die Reaktionstemperatur wurde innerhalb des Bereiches von 45 bis 55°C gehalten. Danach wurde die Reaktionsflüssigkeit auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 behandelt und man erhielt eine gelbe ölige Substanz. Diese Substanz wurde der Vakuumdestillation unterworfen und man erhielt als eine bei 96°C/3,5 mm Hg siedende Fraktion 141,9 g einer farblosen transparenten flüssigen Verbindung, $n_D^{25} = 1,4562$, in einer Ausbeute von 59,7 %.

Die gaschromatographische Untersuchung bestätigte, daß es sich bei der auf diese Weise erhaltenen Verbindung um eine von Verunreinigungen freie Einzelsubstanz handelte. Die Ergebnisse der IR-Messungen waren folgende:
IR: 1170, 1740 und 2580 cm^{-1} (bei 1655 und 3050 cm^{-1} wurden keine Absorptionen beobachtet)

Außerdem wurde die Verbindung iodometrisch untersucht und dabei wurde ein SH-Gehalt von 14,09 % (theoretischer Wert 14,23 %) gefunden. Dies bestätigt, daß es sich bei der Verbindung um 2-Äthylhexyl-2-methyl-3-mercaptopropionat handelte.

Beispiel 3

Synthese von Dimethylthiomalat

80,0 g Natriumhydrogensulfid (enthaltend 70,56 % reines Natriumhydrogensulfid) wurden in 100 g Methanol gelöst. Zu der

dabei erhaltenen Lösung wurde unter Rühren über einen Zeitraum von etwa 85 Minuten eine Lösung einer Mischung aus 144,1 g Dimethylmaleat und 93,2 g Schwefelkohlenstoff zugegeben. Die Reaktionstemperatur wurde innerhalb des Bereiches von 0 bis 10°C gehalten. Danach wurde die Reaktionsflüssigkeit auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 behandelt, wobei man in Form einer bei 104°C/9 mm Hg siedenden Fraktion 119,7 g einer farblosen, transparenten, flüssigen Verbindung, $n_D^{25} = 1,4662$, in einer Ausbeute von 67,2 % erhielt.

Die gaschromatographische Untersuchung der auf diese Weise erhaltenen Verbindung bestätigte, daß es sich dabei um eine von Verunreinigungen freie Einzelsubstanz handelte. Die Ergebnisse der IR-Messungen waren folgende:

IR: 1170, 1740 und 2580 cm^{-1} (bei 1655 und 3050 cm^{-1} wurden keine Absorptionen beobachtet)

Außerdem wurde die Verbindung iodometrisch untersucht und dabei wurde ein SH-Gehalt von 18,39 % (theoretischer Wert 18,56 %) gefunden. Dies bestätigt, daß es sich bei der Verbindung um Dimethylthiomalat handelte.

Beispiel 4

Synthese von Methyl-3-mercaptopbutyrat

80,0 g Natriumhydrogensulfid (enthaltend 70,56 g reines Natriumhydrogensulfid) wurden in 100 g Methanol gelöst. Zu der dabei erhaltenen Lösung wurde unter Rühren über einen Zeitraum von etwa 60 Minuten eine Mischung aus 103,2 g Methyl-

409842/1093

crotonat und 93,2 g Schwefelkohlenstoff zugegeben. Die Reaktionstemperatur wurde innerhalb des Bereiches von 0 bis 10°C gehalten. Danach wurde die Reaktionsflüssigkeit auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 behandelt, wobei man eine gelbe ölige Substanz erhielt. Diese Substanz wurde einer Vakuumdestillation unterworfen und man erhielt in Form einer bei 59°C/19 mm Hg siedenden Fraktion 100,8 g einer farblosen, transparenten, flüssigen Verbindung, $n_D^{25} = 1,4532$, in einer Ausbeute von 75,2 %.

Die gaschromatographische Untersuchung der auf diese Weise erhaltenen Verbindung bestätigte, daß es sich dabei um eine von Verunreinigungen freie Einzelsubstanz handelte. Die Ergebnisse der IR- und NMR-Messungen waren folgende:
IR: 1170, 1740 und 2580 cm^{-1} (bei 1655 und 3050 cm^{-1} wurden keine Absorptionen beobachtet)

NMR: 1,3 - 1,5 (CH_3 -, d, 3H)
1,6 - 1,9 (HS-, d, 1H)
2,4 - 2,7 ($-\text{CH}_2$ -, d, 2H)
2,8 - 3,6 ($-\text{CH}$ -, m, 1H)
3,6 - 3,8 ($-\text{COOCH}_3$, s, 3H)

Aus den vorstehenden Ergebnissen geht hervor, daß die Doppelbindung des Ausgangsmaterials verschwunden war, daß die Esterbindung aufrechterhalten blieb und daß eine 3-Mercapto-Bindung entstanden war.

Außerdem wurde die Verbindung iodometrisch untersucht, wobei ein SH-Gehalt von 24,44 % (theoretischer Wert von 24,64 %) gefunden wurde. Dies bestätigt, daß es sich bei der Verbindung um Methyl-3-mercaptobutyrat handelte.

409842/1093

Beispiel 5

Synthese von Methyl-3-methoxycarbonyl-4-mercaptobutyrat

80,0 g Natriumhydrogensulfid (enthaltend 70,56 % reines Natriumhydrogensulfid) wurden in 100 g Methanol gelöst. Zu der dabei erhaltenen Lösung wurde unter Rühren über einen Zeitraum von etwa 60 Minuten eine Lösung einer Mischung aus 158,0 g Dimethylitaconat und 93,2 g Schwefelkohlenstoff zugegeben. Die Reaktionstemperatur wurde innerhalb des Bereiches von 20 bis 30°C gehalten. Danach wurde die Reaktionsflüssigkeit auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 behandelt und man erhielt eine gelbe ölige Substanz. Diese Substanz wurde einer Vakuumdestillation unterworfen und man erhielt in Form einer bei 109 bis 110°C/3,5 mm Hg siedenden Fraktion eine farblose, transparente flüssige Verbindung, $n_D^{25} = 1,4710$, in einer Ausbeute von 83,3 %.

Die gaschromatographische Untersuchung der auf diese Weise erhaltenen Verbindung bestätigte, daß es sich dabei um eine von Verunreinigungen freie Einzelsubstanz handelte. Die Ergebnisse der IR- und NMR-Messungen waren folgende:

IR: 1170, 1740 und 2580 cm^{-1} (bei 1655 und 3050 cm^{-1} wurden keine Absorptionen beobachtet)

NMR: 1,3 - 1,7 (HS-, t, 1H)
 2,4 - 3,2 ($-\text{CH}_2-\underset{|}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$, m, 5H)
 3,5 - 3,8 [$-(\text{COOCH}_3)_2$, d, 6H]

Aus den vorstehenden Ergebnissen geht hervor, daß die Doppelbindung des Ausgangsmaterials verschwunden war, daß die Esterbindung aufrechterhalten wurde und daß sich eine 4-Mercapto-Bindung gebildet hatte.

Außerdem wurde die Verbindung iodometrisch untersucht, wobei ein SH-Gehalt von 17,27 % (theoretischer Wert 17,20 %) gefunden wurde. Dies bestätigt, daß es sich bei der Verbindung um Methyl-3-methoxycarbonyl-4-mercaptobutyrat handelte.

Beispiel 6

Synthese von Methyl-3-mercapto-4-phenylpropionat

80,0 g Natriumhydrogensulfid (enthaltend 70,56 % reines Natriumhydrogensulfid) wurden in 100 g Methanol gelöst. Zu der dabei erhaltenen Lösung wurde unter Rühren über einen Zeitraum von etwa 60 Minuten eine Lösung einer Mischung aus 162,2 g Methylcinnamat und 93,2 g Schwefelkohlenstoff zugegeben. Die Reaktionstemperatur wurde innerhalb des Bereiches von 35 bis 45°C gehalten. Danach wurde die Reaktionsflüssigkeit auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 behandelt und man erhielt eine gelbe ölige Substanz. Diese Substanz wurde der Vakuumdestillation unterworfen und man erhielt in Form einer bei 109 bis 111°C/4,5 mm Hg siedenden Fraktion 132,2 g einer farblosen, transparenten flüssigen Verbindung, $n_D^{25} = 1,5447$, in einer Ausbeute von 67,4 %.

Die gaschromatographische Untersuchung der so erhaltenen

Verbindung bestätigte, daß es sich dabei um eine von Verunreinigungen freie Einzelsubstanz handelte. Die Ergebnisse der IR- und NMR-Messungen waren folgende:

IR: 1170, 1740 und 2580 cm^{-1} (bei 1655 und 3050 cm^{-1} wurden keine Absorptionen beobachtet)

NMR: 2,0 - 2,3 (HS-, d, 1H)

2,7 - 3,0 ($-\text{CH}_2-$, d, 2H)

3,5 - 3,7 ($\text{H}_3\text{COOC}-$, s, 3H)

4,2 - 4,6 ($-\text{CH}=\text{}$, q, 1H)

7,0 - 7,6 (C_6H_5- , m, 5H)

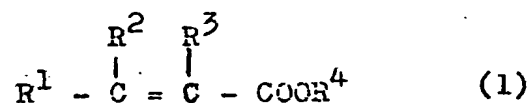
Bei einer Messung mittels $\text{Eu}(\text{fod})_3$ bewegte sich $-\text{CH}_2-$ um 0,10 ppm stärker nach $-\text{CH}=\text{}$.

Aus den vorstehenden Ergebnissen geht hervor, daß die Doppelbindung des Ausgangsmaterials verschwunden war, daß die Esterbindung aufrechterhalten wurde und daß sich eine 3-Mercaptobindung gebildet hatte.

Außerdem wurde die Verbindung iodometrisch untersucht, wobei ein SH-Gehalt von 16,65 % (theoretischer Wert 16,85 %) gefunden wurde. Dies bestätigt, daß es sich bei der Verbindung um Methyl-3-mercapto-3-phenylpropionat handelte.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines Mercaptocarbonsäureesters, dadurch gekennzeichnet, daß man einen α,β -ungesättigten Carbonsäureester der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

R^1 , R^2 und R^3 einzeln jeweils ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe, eine Phenylgruppe, eine substituierte Phenylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Alkoxycarbonylgruppe, eine carboxylsubstituierte Alkyl- oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe oder eine alkokycarbonylsubstituierte Alkyl- oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe, mit der Maßgabe, daß nicht alle Substituenten R^1 , R^2 und R^3 gleichzeitig ein Wasserstoffatom bedeuten können, und

R^4 einen durch Entfernung der Hydroxygruppe aus einem Alkohol gebildeten Rest, eine Phenylgruppe oder eine substituierte Phenylgruppe,

mit einem Alkalihydrogensulfid in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff als Reaktionsmedium umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Schwefelkohlenstoff in einer Menge verwendet, die dem 1- bis 1,2-fachen der äquivalenten Menge entspricht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als α, β -ungesättigten Säureester einen Ester aus der Gruppe der von Crotonsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure oder Zimtsäure und einem Alkohol mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen abgeleiteten Ester verwendet.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei einer Temperatur von 80°C oder darunter durchführt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Alkalihydrogensulfid in Form einer Lösung in Methanol, Äthanol, Äthylenglykol oder Glycerin verwendet.

(51)	The Federal Republic of Germany German Patent Agency	Int. Cl.:	C11 b 9/00
(52)		German Cl.:	12 o, 23/03
(10)			
(11)	PATENT PUBLICATION		2 363 573
(21)		Reference	P 23 63 573.6
(22)		Reference	December 20, 1973
(43)		Publication date	October 17, 1974

Priority designation:

(30)	EU Priority:	
(32)	Date:	March 30, 1973
(33)	Country	Japan
(31)	Reference	35773-73

(54)	Title	Method to manufacture mercaptocarboxylic acid esters	
(61)	<u>Continuation of/</u>	2 244 234	
	<u>Amendment to</u>		
(62)	Divisional application of	-	
(73)	Applicant	Sankyo Organic Chemicals Co. Ltd., Kawasaki, Kanagawa (Japan)	
(74)	Agent according to §16PatG:	Redies, F., Redies, B., Türk, D., Gille, Ch.,	Dr.-Ing. Dr. jur.; Dipl.-Chem. Dr. rer.nat.; Dr. rer.nat.; Dipl.-Ing.;
		Patent Attorneys, 4000 Düsseldorf	
(72)	Inventors	Chiba, Tetuo, Itsukaichi, Yoshitoshi, Kawai, Masahiko, Kizaki, Yoshio, Kiryu, Mitsuaki, Kanagawa (Japan)	Yokohama; Kawasaki; Yokohama;

(56) Research report according to §28 a PatG is provided
For the determination of patentability in regard of the following publications:
DT-PS 859 457
FR-PS 907 645
DT-AS 1 237 563
FR-PS 1 485 266
US-PS 3 517 058
DT-OS 2 155 672

0

- p. 1-

Applicant: Sankyo Organic Chemicals Co. Ltd.,
788, Kuji, Takatsu-ku, Kawasaki-shi,
Kanagawa-ken, Japan

Method to manufacture mercapto carboxylic acid esters

5 [Continuation of P 22 44 234.8]

The invention relates to a method to manufacture mercapto carboxylic acid esters through the reaction of alkali hydrogen sulfides with α , β - unsaturated carboxylic acid esters.

10 The manufacturing of mercapto carboxylic acid esters from α , β - unsaturated carboxylic acid esters is well known. Using this method, first, hydrogen halides are added to the double bonds of the substance material of α , β - unsaturated carboxylic acid esters to form a
15 halogen carboxylic acid ester, then the halogen carboxylic acid ester reacts with alkali hydrogen sulfides or thiocarbamides. The disadvantages of this method are that the process is slow and complex. It is also known that mercapto carboxylic acid esters are
20 partly produced as a byproduct of

-p. 2-

the reaction of α , β - unsaturated carboxylic acid esters with hydrogen sulfides. This method is not used for the manufacturing of mercapto carboxylic acid esters
25 because in the process a large amount of thio-carboxylic ester is produced.

In the patent (patent application P 22 44 234.8) a method for the manufacturing of α , β - mercaptopropionate and its ester is described, in which
30 acrylic acid or one of its esters reacts with alkali hydrogen sulfide with carbon disulfides as the reaction medium and which gives a high yield of the desired product (Cf. herein mentioned Japanese patent application 49 600/72).

35 Further research in this field has shown that mercapto carboxylic acid ester can be manufactured by reacting an ester of α , β - unsaturated carboxylic acid having the following structure with reacts as with alkali hydrogen sulfides in presence of carbon disulfides as reaction
40 medium .

This invention is about a method to manufacture mercapto carboxylic acid esters, whereby α , β - unsaturated acid esters with structure 1 reacts with

alkali hydrogen sulfide in the presence of carbon
45 disulfide as the reaction medium.

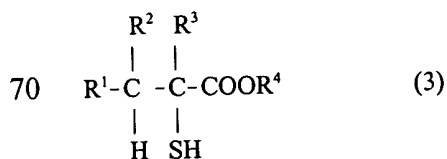
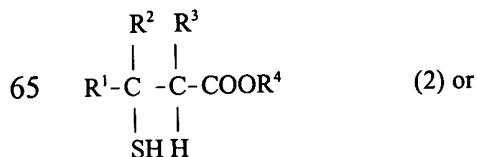


-p. 3-

50 wherein R^1 , R^2 , and R^3 each can be hydrogen atom, alkyl group, unsaturated hydrocarbon group, phenyl group, substituted phenyl group, carboxyl group, alkoxy carbonyl group, carboxyl substituted alkyl or unsaturated hydrocarbon group or alkoxy carbonyl
55 substituted alkyl or unsaturated hydrocarbon group, but the substituted R^1 , R^2 , and R^3 can not be all hydrogen at the same time, and

R^4 is an alcohol without the hydroxy group, a phenyl group, or a substituted phenyl group.

60 The method allows the technically simple, high yield manufacture of mercapto carboxylic acid esters having the following general structure:



-p. 4-

wherein R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 are the same as above.

75 The practice the inventive method, alkali hydrogen sulfides is dissolved in a solvent, for example, an alcohol, and the solution reacts with the above described α , β - unsaturated carboxylic acid esters and carbon disulfides. The reaction proceeds quickly with
80 the formation of the intermediate product with the following structure (4) or (5), then acidifies, for example, with hydrogen chloride or sulfuric acid, forming mercapto carboxylic acid esters and regenerates carbon disulfide. See the following reaction
85 pathway:

[Cut and paste the pathway on p. 4.]

[The following pages of description describes in detail the desired properties of the reaction substance,

0 reaction medium, and reaction condition (temperature, time, etc.).]

[On pp. 8 to 16, 6 examples are provided to further illustrate the disclosed method.]

-17-
Claims:

5 1. A method to manufacture mercapto carboxylic acid esters, whereby α , β - unsaturated carboxylic acid esters with structure 1 reacts with alkali hydrogen sulfide in the presence of carbon disulfide as the reaction
10 medium.



15 wherein R^1 , R^2 , and R^3 each can be hydrogen atom, alkyl group, unsaturated hydrocarbon group, phenyl group, substituted phenyl group, carboxyl group, alkoxy carbonyl group, carboxyl substituted alkyl or unsaturated hydrocarbon group or alkoxy carbonyl substituted alkyl or unsaturated hydrocarbon group, but
20 the substituted R^1 , R^2 , and R^3 can not be all hydrogen at the same time, and

R^4 is an alcohol without the hydroxy group, a phenyl group, or a substituted phenyl group.

25 2. A method according to claim 1, wherein 1 to 1.2 chemical equivalent of the carbon disulfide is used.

3. A method according to claim 1 and/or 2, wherein the α , β - unsaturated carboxylic acid ester is an ester of an acid selected from the group consisting of croton acid, methacryl acid, malay acid, itacon acid, or cinnamon
30 acid, and an ester derived from an alcohol with 1 to 8 C atoms.

4. A method according to at least one of claims 1 to 3, wherein the reaction proceeds at the temperature of 80°C or lower.

35 5. A method according to at least one of claims 1 to 4, wherein the alkali hydrogen sulfide used is in a solution of methanol, ethanol, ethylenglycol or glycerin.